# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-118248

(43)Date of publication of application: 19.04.2002

(51)Int.CI.

H01L 29/06 B82B 1/00 B82B 3/00 CO1B 31/02 C23C 16/26 H01L 29/66 H01L 29/80

(21)Application number: 2001-218578

(71)Applicant: LG ELECTRONICS INC

(22)Date of filing:

18.07.2001

(72)Inventor: SHIN JIN KOOG

KIM KYU TAE JUNG MIN JAE YOON SANG SOO HAN YOUNG SOO

LEE JAE EUN

(30)Priority

Priority number: 2000 200041012

2000 200068966

2001 200134013 2001 200137496 Priority date: 18.07.2000

20.11.2000 15.06.2001

28.06.2001

Priority country: KR

KR

**KR** 

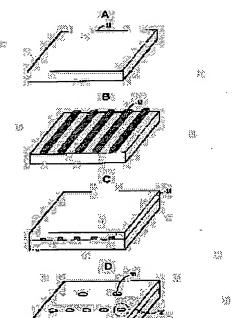
**KR** 

## (54) HORIZONTAL GROWTH METHOD OF CARBON NANO TUBE AND FIELD EFFECT TRANSISTOR USING THE SAME

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon nano tube horizontal growth method which can be applied effectively to nano device manufacture by selectively growing a carbon nano tube in the horizontal direction at a desired prescribed position.

SOLUTION: This horizontal growth method of a carbon nano tube includes a step for forming a prescribed catalyst pattern on a substrate, a step for forming a layer for restraining vertical growth of the carbon nano tube on the substrate, a step for forming an aperture on the substrate and the layer for restraining vertical growth and exposing the catalyst pattern, and a step for synthesizing and growing horizontally the carbon nano tube at a position of the exposed catalyst pattern.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

18.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出題公開番号 特開2002-118248 (P2002-118248A)

(43)公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

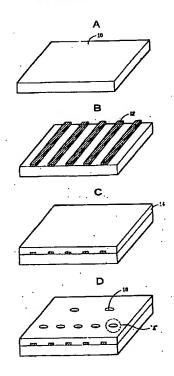
(51) Int.Cl.'	識別記号	FΙ	テーマコート"(参考)
H01L 29/06	6 0 1	H01L 29/06	601N 4G046
B82B 1/00	•	B 8 2 B 1/00	4 K 0 3 0
3/00		3/00	5 F 1 0 2
C 0 1 B 31/02	101	C 0 1 B 31/02	1 <b>0</b> 1 F
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	
	審査請求	有 請求項の数24	OL (全 16 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顧2001-218578(P2001-218578)	(71)出題人 59000166	9 電子株式会社
(22)出顧日	平成13年7月18日(2001.7.18)		i, ソウル特別市永登浦区汝矣島阿
(31)優先権主張番号	2000-41012	(72)発明者 ジン・ク	ー・シン
(32)優先日	平成12年7月18日(2000.7.18)	大韓民国	・ソウル・カンナム-ク・イルウ
(33)優先権主張国	韓国 (KR)	オンード	ン・711・スセオ アパートメン
(31)優先権主張番号	2000-68966	ト・118-	-207
(32) 優先日	平成12年11月20日(2000.11.20)	(74)代理人 10006462	21
(33)優先権主張国	韓国(KR)	弁理士	山川 政樹
(31)優先權主張番号	2001-34013		
(32)優先日	平成13年6月15日(2001.6.15)		
(33) 優先權主張国	韓国 (KR)		
			最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの水平成長方法及びこれを利用した電界効果トランジスタ

#### (57)【要約】

【課題】 本発明は所望する特定位置にカーボンナノチューブを選択的に水平成長させる。それによって、ナノデバイス製造に有効に利用できるカーボンナノチューブの水平成長方法を提供する。

【解決手段】 本発明によるカーボンナノチューブの水 平成長方法は、基板上に所定の触媒パターンを形成させる段階と、基板上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層を形成する段階と、基板及び垂直成長を抑制する層に開口部を形成して、触媒パターンを露出させる段階、及び露出された触媒パターン位置でカーボンナノチューブを合成して水平成長させる段階を含む。



【請求項1】 (a)基板上に所定の触媒パターンを形成させる段階と、

(b)前記基板上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層を形成する段階と、

(c)前記基板及び垂直成長を抑制する層に触媒パターンを切断するように開口部を形成して、その開口部内に前記触媒パターンを露出させる段階、及び(d)前記露出された触媒パターンの位置でカーボンナノチューブを合成して水平成長させる段階を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項2】 前記段階(c)で形成された前記開口部は 前記基板及び垂直成長抑制層を完全に貫通した穴形であ るか、又は前記基板の一部を残すようにエッチングさせ たカップ形であることを特徴とする請求項1に記載のカ ーボンナノチューブの水平成長。

【請求項3】 (i)基板上の所定位置にマスクを形成させる段階と、

- (j)前記マスクが形成された基板上に触媒パターンを形成させる段階と、
- (k)前記基板上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層を形成する段階と、
- (1)前記マスクを除去して前記基板及び垂直成長を抑制する層に開口部を形成して、前記触媒パターンを露出させる段階、及び(m)前記露出された触媒パターンの位置でカーボンナノチューブを合成して水平成長させることを特徴とするカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項4】 前記触媒パターンは直線形、直交形、放射形、円形、四角形中のいずれか一形状であり、前記開口部は前記直線形、直交形または放射形パターンの交差 30地点、円形パターンの内部、四角形パターンの内部に形成されることを特徴とする請求項1または3に記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項5】 開口部内で前記触媒パターンから形成されるカーボンナノチューブが両側から相互に接合されるように成長されることを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項6】 開口部内で前記触媒パターンから形成されるカーボンナノチューブが相互に交差して成長されることを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチュー 40 ブの水平成長方法。

【請求項7】 開口部内で前記触媒パターンから形成されるカーボンナノチューブは、向かい合う触媒パターンの露出面間で相互連結されるブリッジ構造を形成することを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項8】 開口部内で前記触媒パターンから形成されるカーボンナノチューブは、向かい合う触媒パターンの露出面間で相互連結されないフリー・ハング構造を形成することを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノ

チューブの水平成長方法。

【請求項9】 前記水平成長されたカーボンナノチューブは、一つの触媒パターンの露出面で複数のカーボンナノチューブが成長されることを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

2

【請求項10】 成長された前記カーボンナノチューブ に金属をパターニングして、特定位置に前記カーボンナ ノチューブと金属間の接合を選択的に形成させる段階を さらに備えることを特徴とする請求項1または3に記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項11】 基板上に上下左右の一定な配列で触媒 パターンを形成する段階と、

一定な配列で構が形成されたカーボンナノチューブの垂 直成長を抑制する別途の基板を製作する段階と、

所定の間隔を置いて前記垂直成長を抑制する基板を前記 触媒パターンが形成された基板の上に配置する段階、及 び前記触媒パターン位置でカーボンナノチューブを合成 して水平成長させることを特徴とするカーボンナノチュ ーブの水平成長方法。

20 【請求項12】 基板上にナノ点またはナノ線の形状で 触媒を形成させて、前記ナノ点またはナノ線からの垂直 方向成長が抑制されるように前記ナノ点またはナノ線上 に成長抑制層をパターニングして、前記ナノ点またはナ ノ線で選択的にカーボンナノチューブを水平成長させる ことを特徴とするカーボンナノチューブの水平成長方 注

【請求項13】 基板上にナノ線の形状で触媒を形成させる段階と、

前記ナノ線状の触媒上に、リソグラフィーなどの半導体 工程を通して、所定間隔で成長抑制層を形成する段階 と

湿式エッチングによって、前記成長抑制層が形成されない領域の前記ナノ線状の触媒を除去する段階、及び化学的気相蒸着法を利用して、所定間隔をあけた前記成長抑制層下に形成されている前記触媒間にカーボンナノチューブを水平成長させることを特徴とするカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項14】 前記ナノ点またはナノ線状の触媒はインプリント方法でパターニングされることを特徴とする請求項12または13のいずれかーに記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項15】 前記ナノ点またはナノ線状の触媒はセルフアセンブリ方法でパターニングされることを特徴とする請求項12または13のいずれかーに記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項16】 前記成長抑制層はシリコン酸化膜(SiO2)またはシリコン窒化膜(SiN) の絶縁体で形成されることを特徴とする請求項12または13のいずれかーに記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項17】 前記成長抑制層はモリブデン(Mo)、

ニオブ(Nb)、パラジウム(Pd)などの金属で形成されることを特徴とする請求項12または13のいずれかーに記載のカーボンナノチューブの水平成長方法。

【請求項18】 ソースとドレーン間にカーボンナノチューブを水平成長させてカーボンナノチューブブリッジを形成させることによって、電子の流れを制御できることを特徴とするカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタ。

【請求項19】 前記ソースとドレーン間に形成された 前記カーボンナノチューブブリッジは半導体的特性を有 するカーボンナノチューブであることを特徴とする請求 項18に記載のカーボンナノチューブを利用した電界効 果トランジスタ。

【請求項20】 前記ソースとドレーン間に形成された前記カーボンナノチューブブリッジ上に、エネルギー障壁を作って量子点を形成して電流の流れを制御できるように、前記カーボンナノチューブブリッジに垂直方向にゲート用カーボンナノチューブブリッジを複数形成させたことを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタ。

【請求項21】 前記複数のゲート用カーボンナノチューブブリッジがゲートを形成するにあたって、共通端子を用いて量子点の大きさを調整することを特徴とする請求項20に記載のカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタ。

【請求項22】 前記ソース及びドレーン上に、前記ソース及びドレーンの接触触媒を所望する方向に磁化させることができるように、電流を通過させることができる導線が形成されたことを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジス

【請求項23】 前記ソース上に形成される導線と、前 記ドレーン上に形成される導線が相互平行するように構 成されることを特徴とする請求項18に記載のカーボン ナノチューブを利用した電界効果トランジスタ。

【請求項24】 前記ソースとドレーン間にカーボンナノチューブを水平成長させてカーボンナノチューブブリッジを形成させるときに、カーボンナノチューブが水平方向に成長できるように基板にガイド溝が形成されたことを特徴とする請求項18に記載のカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタ。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンナノチューブの成長方法に関するものであり、さらに詳細にはカーボンナノチューブの水平成長方法に関するものであり、特に触媒が形成された基板の所望する特定位置でカーボンナノチューブを選択的に水平に成長させることによって、ナノデバイス製造に有効に利用できるカーボンナノチューブの水平成長方法に関するものである。

【0002】また、本発明は所望する特定位置に触媒をナノ点またはナノ線として形成させることによって、特定位置でカーボンナノチューブを選択的に成長させてナノデバイス製造に有効に利用できるカーボンナノチューブの水平成長方法に関するものである。

【0003】また、本発明はカーボンナノチューブブリッジを水平成長させて電界効果トランジスタ(FET)を実現させて、カーボンナノチューブが形成されたソースとドレーン電極の接触触媒を所望する方向に磁化させることによって、スピンバルブ(spin valve)と単電子トランジスタ(SET: Single Electron Transistor)を同時に実現できるカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタに関するものである。

#### [0004]

【従来の技術】カーボンナノチューブは一次元量子線(one-dimensional Quantum Wire)構造を有し、機械的、化学的特性が優秀で、一次元での量子輸送(quantum transport) 現像を見せるなど非常に興味深い電気的特性を持っていることが知られている。また、これらの特性の外にも新しく発見されている特殊な性質があって新しい素材として多くの注目を受けている。

【0005】一方、素材の優秀な特性を利用するためには再現性を有するカーボンナノチューブの製造工程が先行されなければならない。しかし、現在ではカーボンナノチューブを製造した後、一つずついちいち操作して所望の位置に移して置く方式を取っている。このように、成長したカーボンナノ素子を'個別操作方式'で所望する位置に移して置く方式では電子素子や高集積素子に適用するのが難しい。そのため、カーボンナノチューブを電子素子や高集積素子に適用するために、さらに多くの研究開発が進行している状況である。

【0006】また、現在知られているカーボンナノチューブ合成技術である'垂直成長方法'は、図1に示したように、触媒のパターン4が形成されている基板2の上に垂直の方向によく整列された形状のカーボンナノチューブ6を成長させている。このような垂直成長方法に対しては既にかなり多く報告されている。

【0007】しかし、今後カーボンナノチューブが新しい機能を有するナノデバイスとして利用されるためには、従来の垂直成長技術よりも特定の位置で選択的に水平方向に成長させることができる技術がはるかに有用である。

【0008】一方、パターン化された金属間にカーボンナノチューブを水平成長させて連結することができるという報告が、Hong Jie Dieによって最初に行われた(Nature Vol. 395、p878)。それを図2に示す。図2はHong Jie Dieにより報告されたカーボンナノチューブの水平成長方法を概略的に示した図である。この報告によれば、図2に示したように、無数に多くのカーボンナノチューブが水平

6

方向のみならず、垂直方向にも成長している。その理由 はカーボンナノチューブは触媒になる金属の表面から成 長するため、露出された触媒のあらゆる表面から無作為 に成長するためである。

【0009】一方、1988年磁性金属と非磁性金属からなる多層膜で巨大磁気抵抗(GMR: Giant Mageneto Resistance)効果が発見されて以来、磁性金属薄膜の研究は世界的に非常に活発に進んでいる。ところで、磁性金属では電子が偏向したスピン(spin-polarized)状態で存在するのでこれを活用すれば分極スピン電流(polarized spin current)を発生させることができる。したがって、今までは十分に利用できなかった磁性を発現する電子が持つ重要な固有特性であるスピン自由度を利用したスピン電子工学(spin electronics)または磁気電子工学(magnetoelectronics)の理解と発展に多くの努力が傾注されている。

【0010】最近、ナノ構造の磁性多層薄膜系で発見された巨大磁気抵抗、トンネリング磁気抵抗(TMR:Tun neling Magneto Resistance)現像等は既にMR磁気ヘッド素子で応用製作されてコンピュータのHDDに装着されて商用化されている最中である。

【0011】ここでTMRとは、強磁性/絶縁体(半導体)/強磁性構造の接合で強磁性体の相対的な磁化方向によってトンネリング電流が変わる現像をいう。他の磁気抵抗より磁気抵抗比が大きくてフィールド感応度(field sensitivity)が大きくて次世代磁気抵抗ヘッドや磁気メモリ(MRAM: Magnetic Random Access Memory)用材料で活発に研究されている。この時、再現性ある絶縁層の形成と接合抵抗の減少が重要な問題になる。

【0012】また、最近では低い磁場で磁気抵抗現像を見せるスピンバルブ、磁気トンネリング接合(MTJ:Magnetic Tunneling Junction) などを利用したMRAM製作に磁性応用分野の多くの学者が活発な研究を進めている。

#### [0013]

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のような 状況を勘案して創出されたものであり、触媒が形成され た基板の所望する特定位置でカーボンナノチューブを選 択的に水平成長させることによって、ナノデバイス製造 に有効に利用できるカーボンナノチューブの水平成長方 法を提供することが目的である。

【0014】また、本発明は前記のような状況を勘案して創出されたものであり、所望する特定位置に触媒をナノ点またはナノ線として形成させることによって、特定位置でカーボンナノチューブを選択的に成長させてナノデバイス製造に有効に利用できるカーボンナノチューブの水平成長方法を提供しようとするものである。

【0015】また、本発明は前記のような状況を勘案して創出されたものであり、カーボンナノチューブブリッジを水平成長させて電界効果トランジスタを実現して、

カーボンナノチューブが形成されたソースとドレーン電極の接触触媒を所望する方向に磁化させることによって、スピンバルブと単電子トランジスタを同時に実現できるカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタを提供することにまた他の目的がある。

#### [0016]

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法は、(a)基板上に所定の触媒パターンを形成させる段階と、(b)その基板上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層を形成する段階と、(c)基板と垂直成長を抑制する層に開口部を形成して、触媒パターンを露出させる段階、及び、(d)露出された触媒パターンの位置でカーボンナノチューブを合成して水平方向に成長させる段階を含むことを特徴とする。

【0017】段階(c)で形成した開口部は基板と垂直成長抑制層を完全に貫通させた穴形でもよいが、基板の一部を残してエッチングさせたカップ形でもよい。

【0018】また、本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の他の実施態様は、(i)基板上の所定位置にマスクを形成させる段階と、(j)マスクが形成された基板上に触媒パターンを形成させる段階と、

(k) 基板上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層を形成する段階と、(1) 前記マスクを除去して前記基板及び垂直成長を抑制する層に開口部を形成して、前記触媒パターンを露出させる段階、及び、(m)前記露出された触媒パターン位置でカーボンナノチューブを合成して水平成長させる点にその特徴がある。

【0019】また、前記の目的を達成するために本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の他の実施態様は、基板上に上下左右の一定な配列で触媒パターンを形成する段階と、一定な配列で溝が形成されたカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する別の基板を製作する段階と、所定の間隔を置いて前記垂直成長を抑制する 基板を前記触媒パターンが形成された基板上に配置する 段階、及び、前記触媒パターン位置でカーボンナノチューブを合成して水平成長させる点にその特徴がある。

【0020】また、前記の他の目的を達成するために本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法は、基板上にナノ点またはナノ線の形状で触媒を形成させて、前記ナノ点またはナノ線の垂直方向成長が抑制されるように前記ナノ点またはナノ線上に成長抑制層をパターニングして、前記ナノ点またはナノ線に選択的にカーボンナノチューブを水平成長させる点にその特徴がある。

【0021】前記ナノ点またはナノ線状の触媒はインプリント方法またはセルフアセンブリ方法でパターニングするのが望ましい。

【0022】また、前記成長抑制層はシリコン酸化膜 ( $SiO_2$ )またはシリコン窒化膜 (SiN) の絶縁体で形成されることができ、モリブデン (Mo)、ニオブ

(Nb)、パラジウム(Pd)などの金属で形成させて もよい。

【0023】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の他の実施態様は、基板上にナノ線の形状で触媒を形成させる段階と、前記ナノ線状の触媒上に、リソグラフィーなどの半導体工程を通して、所定間隔をあけて成長抑制層を形成する段階と、湿式エッチングによって前記成長抑制層が形成されない領域の前記ナノ線状の触媒を除去する段階、及び、化学的気相蒸着法を利用して、所定間隔を設けた前記成長抑制層の下に形成されている前記触媒間にカーボンナノチューブを水平成長させる段階を含むことを特徴とする。

【0024】本発明によるカーボンナノチューブを利用した電界効果トランジスタは、ソースとドレーン間にカーボンナノチューブを水平成長させてカーボンナノチューブブリッジを形成させることによって、電子単位の電流流れを制御できる単電子トランジスタを構成したことが特徴である。

【0025】ここで、前記ソースとドレーン間に形成された前記カーボンナノチューブブリッジは半導体的特性 20を有するカーボンナノチューブである。

【0026】また、前記ソースとドレーン間に形成された前記カーボンナノチューブブリッジ上に、エネルギー障壁を作って量子点を形成して電流の流れを制御できるように、前記カーボンナノチューブブリッジに対する垂直方向にゲート用カーボンナノチューブブリッジを複数で形成した。

【0027】また、前記複数のゲート用カーボンナノチューブブリッジでゲートを形成する際に、共通端子を用いて量子点の大きさを調整するようにすることが望ましい。

【0028】また、前記ソース及びドレーン上に、前記 ソース及びドレーンの接触触媒を所望する方向に磁化さ せることができるように、電流を通過させることができ る導線を形成し、そのソース上に形成される導線と、ド レーン上に形成される導線が相互平行する。

#### [0029]

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照しながら本発明をより詳細に説明する。図3は本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の一例を概略的に示した図であり、図4は図3に示したカーボンナノチューブの水平成長方法を施した構造物の透視図である。

【0030】図3及び図4を参照して本発明の実施形態によるカーボンナノチューブの水平成長方法を説明すると、(a)基板10上に所定の触媒パターン12を適宜の形状、図の実施形態では互いに平行に配置されるように形成させる段階と、(b)その触媒パターンを形成させた基板10上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層14を形成する段階と、(c)基板10と垂直成長を抑制する層14に開口部16を連続的な触媒パタ

ーンを部分的に遮断するように形成してその触媒パターン12の遮断部を露出させる段階、及び(d)開口部16から露出している触媒パターン位置18でカーボンナノチューブを合成して水平成長させる段階を含む。

【0031】基板10とカーボンナノチューブの垂直成 長を抑制する層14としては目的によってシリコン、ガ ラス、シリコンオキサイド、ITO (Indium Tin Oxid e) コーティングされたガラスなどが多様に用いられる ことができる。同じものを使用することもできる。もち ろん、別々のものを使用しても良い。

【0032】触媒としては金属やこれを含有した合金、超伝導金属、特異金属等カーボンナノチューブを成長させることができる物質ならどのようなものでも良い。これらはリソグラフィー、スパッタリング、蒸着などの工程を通して所定のパターン12に形成させることができる。パターンは任意である。図示のように連続させたものを多数設けることが望ましい。

【0033】この連続させた触媒パターンの特定の位置にその連続したパターンを遮断するように開口部16を設けるが、その開口16ははレーザードリル加工、湿式エッチング、乾式エッチングなどの方法によって形成することができる。連続した触媒パターンを貫通するように開口部16を設けるので、その開口部16には触媒パターンの切り口18が露出される。この開口部16は、図5Aに示したように、基板10とカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層14を貫通させた穴としてもよく、また、図5Bに示したように、完全に貫通させずに基板10の一部を残すようにエッチングして形成させたカップ形としてもよい。要するに触媒パターン12を途中で遮断さえすればその開口の形にこだわる必要はない

【0034】このように形成させた構造物をカーボンナノチューブ合成装置に入れて合成させると、ソースガスに露出されることになる触媒パターンの切り口である触媒面18からのみカーボンナノチューブが成長する。したがって、基板10に水平な方向にカーボンナノチューブが成長する。

【0035】この時、カーボンナノチューブの合成は熱分解法、触媒熱分解法、プラズマ気相蒸着法、ホットーフィラメント気相蒸着法などが利用できる。そしてメタン、アセチレン、一酸化炭素、ベンゼン、エチレンなどの炭化水素化合物を原料として用いることができる。

【0036】図6ないし図11は本実施形態によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの多様な形状を示した図である

【0037】図6A、図6Bは直線状に形成させた触媒パターン12で水平成長されたカーボンナノチューブ20を示したものである。開口部は直線状のパターンを遮断するように形成する。この時、合成時間を適切に調節

することで、カーボンナノチューブ20を遮断されて向かい合っている触媒パターンの露出面18を相互に連結したブリッジ構造とすることができ、または連結されないフリー・ハング構造とすることができる。

【0038】成長されたカーボンナノチューブ20の直径は露出触媒面の粒子の大きさや面積を制御することによって調整することができる。また、パターン形成条件を変更したり後続処理(例えば、プラズマ処理、酸処理等)を通して露出した触媒面を多様な表面状態とすることもできる。したがってこのような操作を通して、一つの露出面から2以上のカーボンナノチューブ20を成長させることができて、図6Bのように向かい合う触媒パターンの露出面18それぞれから異なる構造(直径、キラリティー(chirality)などの変化)を有するカーボンナノチューブ20を成長されることもできる。

【0039】図7Aないし図7Dは直線状の触媒パターンを直交させ、その交差させた箇所に開口部を形成させた例であり、それぞれの開口部の露出された露出面からカーボンナノチューブを様々に水平成長させた例を示し 20 ている。

【0040】図6の例と同様に同様に、図7Aのようなブリッジ構造または図7Cのようなフリー・ハング構造のカーボンナノチューブ20を得ることができる。また、向かい合う触媒パターンの露出面で相互に直径が異なるカーボンナノチューブ20を成長させることができ、図7Bのように一つの露出面で2以上のカーボンナノチューブ20を成長させることもできる。そして、一つの触媒露出面で複数のカーボンナノチューブを成長させることによって、図7Dのようなメッシュ形状を有するカーボンナノチューブを成長させることもできる。

【0041】また、図7Aに示した例では、垂直方向と水平方向の触媒パターンの高さを変えることもできる。その場合、相互に接触せずに交差して成長されるカーボンナノチューブ20を作ることができる。これを利用すればゲート素子として利用することもできる。また、交差して成長したカーボンナノチューブ20を機械的に接触させて電気的な接合が形成されるようにすることもできる。これを利用すれば接合解析にすぐ利用することができ、この接合特性を素子に利用することもできる。

【0042】この時、接合形成を円滑にするための一つの方法として材料の熱膨脹/収縮を利用することもできる。普通カーボンナノチューブの合成条件は500~950℃の温度で行われるので、合成後の冷却段階であらわれる熱収縮現像を利用して交差成長されたカーボンナノチューブ20の接触を円滑にすることができる。

【0043】一方図8、図9、図10及び図11は各々 放射形触媒パターン、円形触媒パターン、四角形触媒パターン、2以上の直線配列触媒パターン上に2以上の溝 を形成した構造で水平成長されたカーボンナノチューブ 50

を示したことであり、開口部は各々パターンの交差地 点、円形内部、四角形内部に形成される。

10

【0044】図6ないし図11は各々本発明によって水 平成長されたカーボンナノチューブの多様な形態を示し たものである。本発明がこれらに限定されず、触媒パタ ーンはナノデバイス応用により効率的な方向に任意に形 成させることができる。

【0045】一方、図12は本実施形態によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって水平成長したカーボンナノチューブ20に金属30をそのチューブと直交する方向にパターニングさせて、両者を後者箇所で接合させた状態を示したものである。これにより、カーボンナノチューブ20と金属30間の接合を容易に得ることができ、特定位置でこのような接合を選択的に形成させることができるという長所がある。

【0046】また、このような方法を利用すればカーボンナノチューブ/カーボンナノチューブ接合、カーボンナノチューブでは合、カーボンナノチューブ/金属接合及びカーボンナノチューブ/半導体接合を必要な位置に選択的に形成することができる。

【0047】図13は本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の他の例を概略的に示した図である。 【0048】図13を参照して本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の他の実施形態を以下説明する。(i)基板10の所定位置にマスク40を短い柱状が基板から突出するように形成させる段階と、(j)マスク40を通るように形成させる段階と、(k)基板10上にカーボンナノチューブの垂直成長を抑制する層14を形成する段階と、(1)マスク40をそれに接触している触媒とともに除去して基板10と垂直成長を抑制する層14に開口部42を形成して、その開口部に触媒パターン12を露出させる段階、及び(m)露出された触媒パターンの位置でカーボンナノチューブを合成して水平成長させる段階を含む。

【0049】基板10と触媒パターン12の材料、触媒パターン形成方法、カーボンナノチューブ合成方法は先の実施形態で説明された方法と同一である。そして、マスク40はエッチングや加熱等により容易に除去可能とするために、蒸着などの方法をによって基板上に形成させる。また、触媒パターン形態は一直線形、直交形、放射形、円形、四角形等として形成させることができ、図6ないし図11のような水平方向に成長されたカーボンナノチューブを得ることができる。

【0050】また、図14は本発明によるカーボンナノ チューブの水平成長方法のさらに他の実施形態を概略的 に示した図である。

【0051】図14を参照して本実施形態によるカーボンナノチューブの水平成長方法を説明する。基板10に上下左右の一定の配列、すなわちマトリックス状に触媒

12

パターン12を形成する段階、一定な配列、好ましくは 触媒パターンと同じパターンで溝52が形成されたカー ボンナノチューブの垂直成長を抑制するための基板50 を製作する段階、所定の間隔54を保って垂直成長を抑 制する基板50を触媒パターン12が形成された基板1 0の上に配置する段階、及び触媒パターン位置でカーボ ンナノチューブを合成して水平成長させる段階を含む。

【0052】ここで、基板10及び触媒パターン12の種類、触媒パターン12形成方法、カーボンナノチューブ合成方法は最初の実施形態で説明したものと同一である。そして、カーボンナノチューブの垂直成長を抑制する基板50の溝52はレーザードリル加工、湿式エッチング、乾式エッチングなどの方法を利用して形成することができる。

【0053】垂直成長を抑制するための基板50で下部 基板10を覆う段階で、両基板10、50間の所定間隔 54はカーボンナノチューブが成長できる間隔であれば 十分で、両基板10、50の端部分に支持台56を作っ て間隔を維持させる。

【0054】一方、図15は本発明によるカーボンナノ チューブの水平成長方法によって、ナノ点またはナノ線 状の触媒を利用して所望する位置でカーボンナノチュー ブを水平成長させる過程を概略的に示した図である。

【0055】図15Aに示すように、酸化膜を形成させたシリコン基板上にナノ点またはナノ線の形状でパターン化された触媒金属を蒸着する。この時、触媒金属としてはニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)などを用いる。

【0056】図15Bに示したように、ナノ点またはナノ線上にシリコン酸化膜(SiO2)やシリコン窒化膜(SiN)の絶縁体またはモリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、パラジウム(Pd)等で成長抑制層を蒸着させる。これはカーボンナノチューブが垂直方向に成長するのを抑制させるためである。その成長抑制層を金属で形成させることもできるが、このように金属を使用した場合にはそれを電極としても使用することができる。この時、成長抑制層は一般的な半導体工程(PR工程、リソグラフィー工程)によって所望する形状にパターニングできる。

【0057】これにより、図15Cに示したように、成 40 長抑制層がパターン化されて形成された基板上に化学的 気相蒸着法によってカーボンナノチューブを触媒から水 平方向に成長させることができる。

【0058】図16及び図17は触媒金属がナノ線で形成された場合において、水平方向に選択的なカーボンナノチューブを成長させる方法を示した図で、湿式エッチングを通して触媒形成位置を調節することができる様子を示したものである。

【0059】まず、図16A及び図17Aに示したように、酸化膜を形成したシリコン基板上にナノ線状にパタ

ーン化された触媒金属を蒸着させる。この時、触媒金属としてはニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)などを用いる。

【0060】そして、図16B及び図17Bに示したように、それぞれのナノ線状の触媒の両側に所定間隔をあけて酸化膜( $SiO_2$ )やシリコン窒化膜(SiN)の絶縁体またはモリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、パラジウム(Pd)等で成長抑制層を蒸着させる。これは触媒でカーボンナノチューブが垂直方向に成長することを抑制する役割をし、成長抑制層を金属とした場合には電極としての役割を同時に果たさせるためである。

【0061】これは一般的な半導体工程(PR工程、リソグラフィー工程)を通して所望する形状にパターニングできる。ここで、図17Bはパターンを形成する過程で誤差が生じた場合を示したことであり、成長抑制層をパターニングする過程で所望しない領域に触媒が露出されている場合である。

【0062】そして、図16C及び図17Cに示したように、湿式エッチングを通して、成長抑制層が形成されない領域のナノ線状の触媒を除去する。この時、湿式エッチングを用いる場合には、等方性エッチングが行われるために触媒金属は成長抑制層内側にさらに入り込む(図16C参照)ため、カーボンナノチューブを垂直に成長できないようにする成長防止膜の役割がさらに増大される。

【0063】また、ナノ線状に触媒が形成された場合には、ナノ点とは異なり過多エッチングが生じても、カーボンナノチューブが成長できる触媒金属が基板に残っているので、さらに効果的な成長抑制層を形成することが必要である。そして、図17B及び図17Cに示したように、リソグラフィー工程で成長抑制層のパターンが誤って形成された場合にも、湿式エッチングを利用すればリソグラフィー工程で生じた誤差を解消できる。

【0064】これにより、化学的気相蒸着法を利用して、所定間隔が用意された成長抑制層下に形成されている触媒間にカーボンナノチューブを水平成長させることができるようになる。

【0065】図15ないし図17において、基板上に触 媒をナノ点またはナノ線状のパターンを形成させたが、 その方法としては次のような方法を利用できる。

【0.066】一つは図18に示したようなナノインプリント(nano imprint)方法を利用することである。図18は本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法において、ナノ点またはナノ線を形成するためのインプリント工程を概略的に示した図である。

【0067】ナノインプリント方法は、図18に示したように、ナノパターンが彫られてあるスタンプを高分子薄膜上に押してナノミリメータ大きさの高分子パターンを作るものであって、大面積ウェーハに適用することができる刻印工程法である。これは、既存の光微細加工技

14

術による大面積ナノパターン形成工程に比べて大幅に簡素化された工程で数十nm程度のパターンを簡単に製作することができる。

【0068】また、図19に示したような、セルフアセンブリ方法を利用してナノ点またはナノ線の触媒パターンを形成させることもできる。図19は本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法におけるナノ点またはナノ線を形成するためのセルフアセンブリ方法を概略的に示した図である。

【0069】このようなセルフアセンブリ方法は基板 (SiまたはAuのような金属)の表面に化学吸着される 特定の物質(表面活性ヘッドグループ(surface-active head group);大部分が有機分子で単分子層に吸着)をコーティングし、その上に上塗りをしようとする物質と連結させるアルキル系の物質をコーティングする。そして、膜の特性を有する物質(surface group)を上塗りをする方法で単層から多層まで超微細な薄膜を製造できる。

【0070】すなわち、化学吸着できる特定の物質を基板に敷いて、蒸着しようとする薄膜の物質との間の橋の役割をする物質を敷いて、その次に所望する薄膜物質を蒸着するという順序で構成される。表面に化学吸着をする特定物質を蒸着した後、これをSTM(Scanning Tunneling Microscopy/AFM(Atomic Force Microscope)でパターニングすると所望のパターンで超微細薄膜を製造できる。すなわち、ナノ点、ナノ線を得ることができる。

【0071】次に、図20は本発明によるカーボンナノチューブを利用したスピンバルブ単電子トランジスタの構造を概略的に示した図であり、図21は図20に示し 30 た本発明によるスピンバルブ単電子トランジスタの斜視図である。上に詳述したカーボンナノチューブの水平成長方法によって基板の水平方向に成長されたカーボンナノチューブを利用すれば次のようなスピンバルブ単電子トランジスタを実現できる。

【0072】図20及び図21を参照すると、本発明によるスピンパルブ単電子トランジスタはソース210とドレーン220間にカーボンナノチューブを水平方向に成長させてカーボンナノチューブブリッジ260を形成させることによって、電子単位で電流を制御できる。この時、ソース210とドレーン220間に形成されたカーボンナノチューブブリッジ260は半導体的特性を有するカーボンナノチューブで構成される。

【0073】また、ソース210とドレーン22の間に 形成されたカーボンナノチューブブリッジ260は、エネルギー障壁を作って量子点を形成して、電流の流れを 制御できるように形成された複数のゲート用カーボンナ ノチューブ270、280上に形成される。

【0074】またソース210及びドレーン220上 に、ソース210及びドレーン220の接触触媒を所望 50

する方向に磁化させることができるように、電流を通過させることができる導線250(251、252)が形成される。このソース210上に形成される導線251と、ドレーン220上に形成される導線252は相互に平行するように構成される。

【0075】図22は本発明によるカーボンナノチューブを利用したスピンバルブ単電子トランジスタの他の実施形態を概略的に示した図である。

【0076】図22を参照すると、複数のゲート用カーボンナノチューブブリッジ470、480がゲート430、440を形成させる際に、共通端子490を用いて量子点の大きさを調整する。その他の構成要素は図20及び図21で説明されたものと同一である。

【0077】以下、このような構成を有する本発明によるカーボンナノチューブを利用したスピンバルブ単電子トランジスタの作動を説明する。

【0078】図20及び図21を参照する。ソース210とドレーン220間に形成された半導体性炭素ナノチューブブリッジ260の上を通っている、第1ゲート230と第2ゲート240に定義されたカーボンナノチューブブリッジ270、280に陽の電圧を印加する。これによりC1、C2点で電荷が不足するようになる。これはC1、C2点でエネルギー障壁を作る効果となる。この時、ソース210とドレーン220間にあるカーボンナノチューブブリッジ260の場合、C1とC2間は周辺と孤立されるために量子点を形成するようになる。

【0079】また、ソース210とドレーン220電極は転移金属触媒を通してカーボンナノチューブブリッジ260に接しているために適当な保磁力を考慮してIm1、Im2の電流を流して、ソース210とドレーン220接触触媒を所望する方向に磁化させる。

【0080】このような方法でソース210に注入される電子のスピンを調節することができる。この時、ソース210とC1間、C2とドレーン220電極間のカーボンナノチューブブリッジ260が弾動導体(Ballistic Conductor)になるならば注入される電子のスピンが保存される。

【0081】したがってC1、C2間に形成された量子点に電子がトンネリングして出入する時、ソース210とドレーン220の磁化方向によって、スピン方向が同じ場合にはトンネリングがよく起き、スピン方向が反対の場合にはトンネリングが起きない。

【0082】このように、チャネル用カーボンナノチューブブリッジ260を通して流れる電流を調節してスピンが関係する単電子トランジスタを実現できる。

【0083】一方、図23ないし図26は本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって形成された電界効果トランジスタの例を概略的に示した図である。図23ないし図26を参照して電界効果トランジスタの多様な構成に対して説明する。

体表面に配置することができ、ゲート電極も触媒層のよ うにエッチングされた位置に置かれていて触媒層やカー ボンナノチューブと水平位置で電界を加えることもでき る。 【0090】図23と図24に示した構造は2回のリソ

16

【0084】図23はゲートをカーボンナノチューブに 直交する方向にチューブの両側に形成させた例を示した ものである。ニオブ(Nb)やモリブデン(Mo)などの金 属を電極及び成長防止膜用電極層として用いることがで きる。そして、ソースとドレーンの電極層の下には触媒 として用いられる触媒層がある。この時、触媒としては 普通ニッケル(Ni)などが用いられ、その他に鉄(Fe) やコバルト(Co)またはこれらの合金などを用いること ができる。

グラフィー工程で製作することができる。しかし、図2 5と図26の構造は3回のリソグラフィー工程が必要で ある。この時、合成時に図25の構造はFETだけでな く、トンネリングトランジスタの製作にも利用可能であ る。また、ゲートとしてカーボンナノチューブを2個以 上設ける場合ゲートバイアスにしたがってSETやKo ndo共振を利用したKondo素子を製作することが できる。図26の構造は合成時にカーボンナノチューブ が所望しない方向に成長することを防止させることによ って欠陥を減らすことができる構造である。

【0085】上記のようにゲート電極はソースとドレー ン間の両側に設けられている。そして、ゲート電極の間 を通るようにカーボンナノチューブが熱化学気相法(熱 CVD) 等で合成される。すなわち、ゲート電極の間に カーボンナノチューブを合成できるようにそれらの間隔 などの幾何学的形状を予め設計しなければならない。こ の時、ゲートによる電界を十分に生成させながらカーボ ンナノチューブの成長を調節することができるようにゲ ートの間隔を狭くし、長い構造に設計することが望まし V١.

[0091]

【0086】図24はゲート構造を底の部分に配置した 20 例を示したものである。この時触媒層の垂直高さがゲー トより上にしなければならないので高さ調節するととも にウェーハの絶縁層との接合を増進させるバッファ層を 触媒層下に配置させる。

【発明の効果】本発明によるカーボンナノチューブの水 平成長方法を利用すれば、触媒が形成された基板の所望 する特定位置でカーボンナノチューブを選択的に水平に 成長させることができ、その方法を用いてナノ大きさの 電界効果トランジスタを容易に製造できる長所がある。 【0092】また、カーボンナノチューブが選択的に水 平成長されたソースとドレーン電極の接触触媒を所望す る方向に磁化させることによって、スピンバルブ単電子 トランジスタを実現できるという長所もある。

【0087】カーボンナノチューブは弾性に富むので電 界により曲がることもある。この曲がる程度はカーボン ナノチューブの種類及び長さによって異なる。最大数十 ナノミリメータ程度まで曲がることがあるが、一般的に 数ナノミリメータ程度曲がると予想される。したがっ て、図23の構造でカーボンナノチューブが成長する触 30 媒の幅よりゲート間の距離が数十ナノミリメータ以上大 きく設計する。図24のグラウンドゲートの場合、必要 によって薄い絶縁体層をゲート電極上に蒸着させること もできる。また、図25はゲートにもカーボンナノチュ ーブを利用したものであって図23のゲートの間にナノ チューブを成長させた構造である。

【図面の簡単な説明】

略的に示した図面。

【図3】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長 方法の一例を概略的に示した図面。 【図4】図3に示したカーボンナノチューブの水平成長

【図1】従来のカーボンナノチューブの垂直成長図を概

【図2】Hong Jie Dieにより報告されたカ

ーボンナノチューブの水平成長方法を概略的に示した図

【0088】一方、カーボンナノチューブを合成する際 に、電極面に垂直に成長ることもあって、半導体性を保 ちながら所望する位置で反対側の触媒層まで成長させる ようにすることは非常に難しい。このためにカーボンナ ノチューブの成長を導くことができるガイドとしての役 割をする道(カーボンナノチューブが成長される通路) を触媒層と触媒層間に作ってカーボンナノチューブを合 成することもできる(図26参照)。

方法によって製造された構造物の透視図。 【図5A】図3に示したカーボンナノチューブの水平成

【10089】このカーボンナノチューブの成長ガイドは RIE (Reactive Ion Etching)などの乾式エッチングを 利用すればシリコン酸化膜上に非常に精密に作ることが できる。この時、ガイドの両端に触媒を蒸着させてその 上に電極を蒸着させる。そして、ゲートはガイドの横に 長く配置する。また、ゲートは図面に示したように絶縁 50 長方法によって製造された構造物を貫通した穴形開口部 を示した断面図であり、

【図5B】製造された構造物を貫通していないカップ形 開口部を示した断面図。

【図6】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長 方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの多 様な形態を示した図面。

【図7】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長 方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの多 様な形態を示した図面。

【図8】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長 方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの多 様な形態を示した図面。

【図9】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長

方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの多様な形態を示した図面。

【図10】本発明によるカーボンナノチューブの水平成 長方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの 多様な形態を示した図面。

【図11】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって水平成長されたカーボンナノチューブの多様な形態を示した図面。

【図12】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって水平成長されたカーボンナノチューブに 金属がパターニングされて接合が形成されたことを示した図面。

【図13】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法の他の例を概略的に示した図面。

【図14】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法のさらに他の実施形態を概略的に示した図面。

【図15】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって、所望する位置でカーボンナノチューブを水平成長させる過程を概略的に示した図面。

【図16】本発明によるカーボンナノチューブ水平成長の他の方法によって、所望する位置でカーボンナノチューブを水平成長させる過程を概略的に示した図面。

【図17】本発明によるカーボンナノチューブ水平成長の他の方法によって、所望する位置でカーボンナノチューブを水平成長させる過程を概略的に示した図面。

【図18】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法において、ナノ点またはナノ線を形成するためのインプリント工程を概略的に示した図面。

【図19】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法において、ナノ点またはナノ線を形成するためのセルフアセンブリ方法を概略的に示した図面。

【図20】本発明によるカーボンナノチューブを利用したスピンバルブ単電子トランジスタの構造を概略的に示した図面。

【図21】図20に示した本発明によるスピンバルブ単 電子トランジスタの斜視図。

18

【図22】本発明によるカーボンナノチューブを利用したスピンバルブ単電子トランジスタの他の実施形態を概略的に示した図面。

【図23】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって形成されたトランジスタの例を概略的に示した図面。

【図24】本発明によるカーボンナノチューブの水平成 長方法によって形成されたトランジスタの例を概略的に 示した図面。

【図25】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって形成されたトランジスタの例を概略的に示した図面。

【図26】本発明によるカーボンナノチューブの水平成長方法によって形成されたトランジスタの例を概略的に示した図面。

【符号の説明】

10:基板

12:触媒パターン

14:成長抑制層

16:開口部

18:触媒パターンの露出面

20:カーボンナノチューブ

30:金属

40:マスク

42:開口部

210:ソース

220:ドレーン

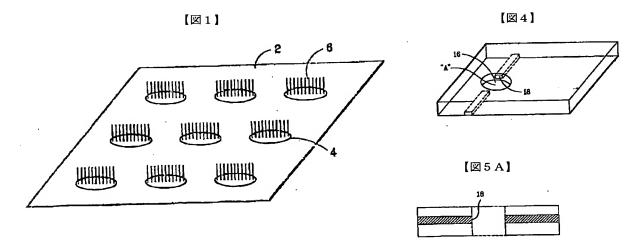
230:第1ゲート

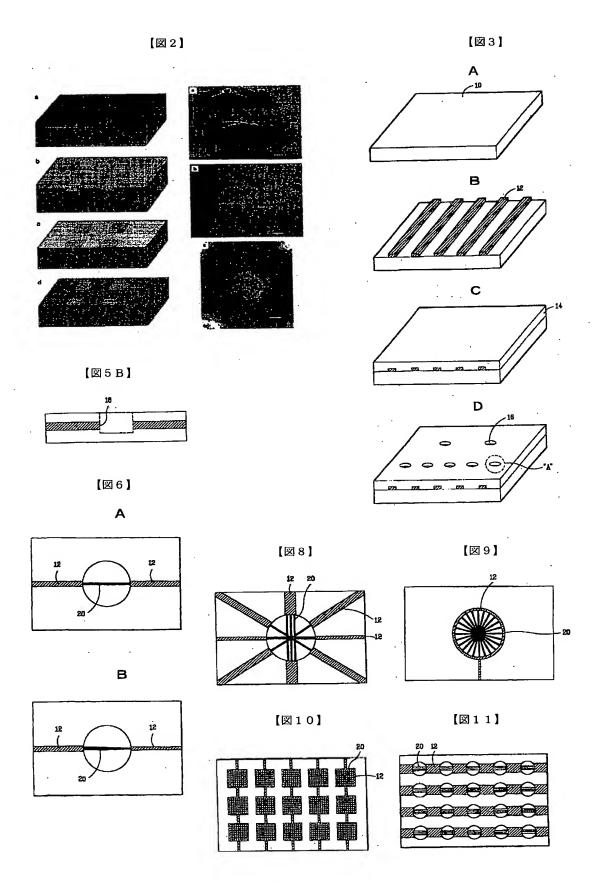
240:第2ゲート

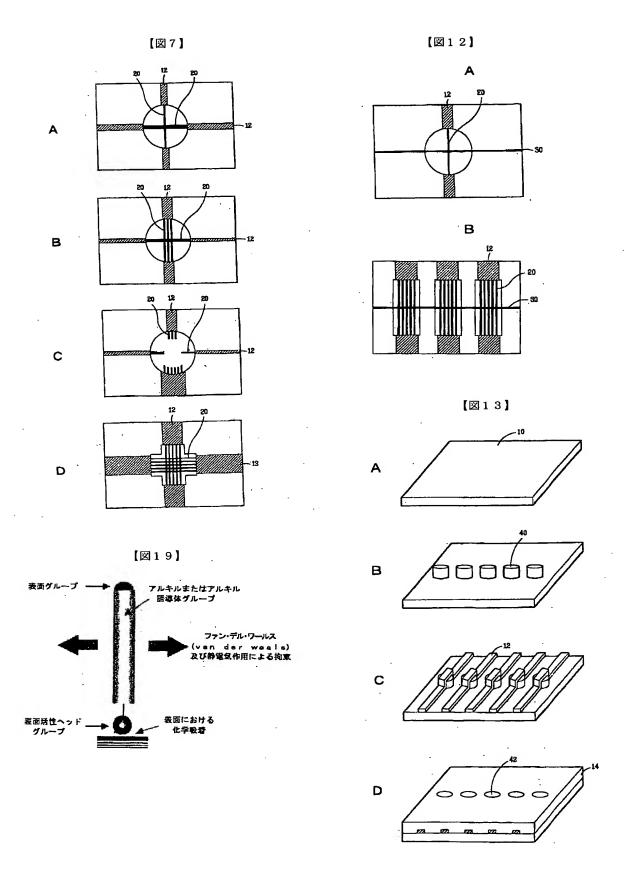
251、252:導線

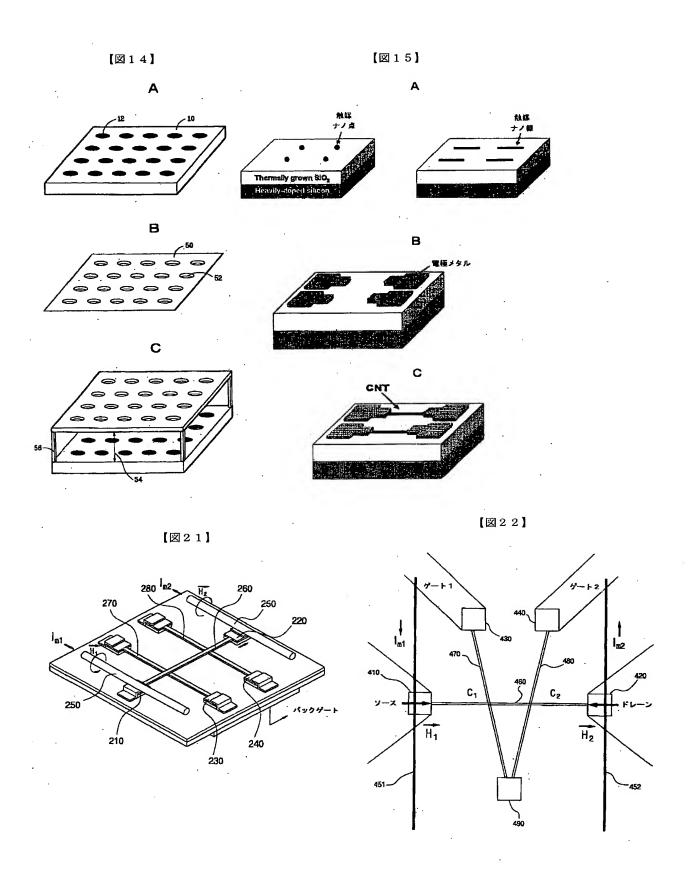
260:カーボンナノチューブブリッジ

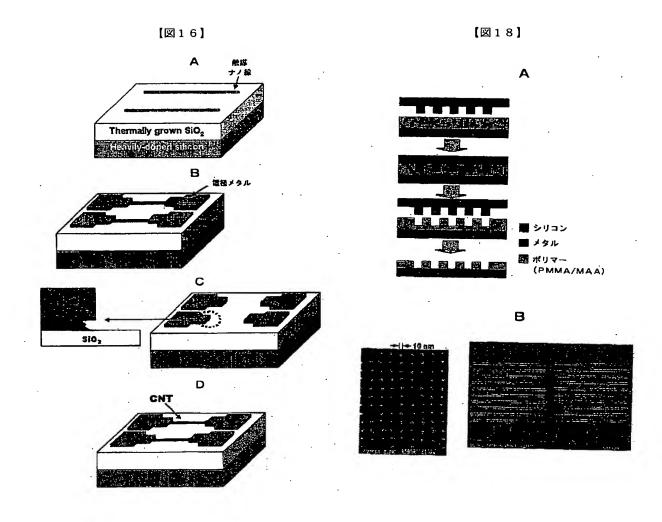
270、280:ゲート用カーボンナノチューブ

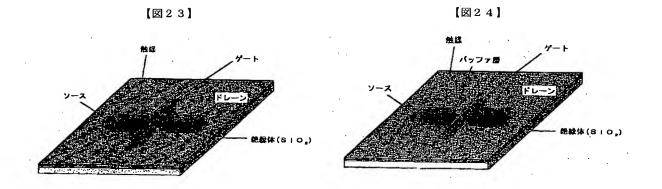


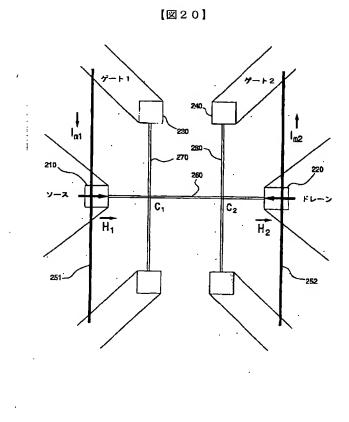


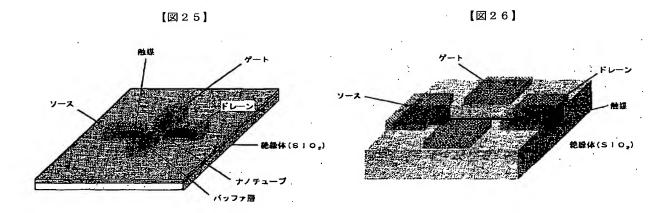












フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

HO1L 29/66

29/80

(31)優先権主張番号 2001-37496

(32)優先日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 キュウ・タエ・キム

大韓民国・ソウル・カンナクーク・シリム 2ードン・(番地なし)・シリム ヒュン ダイ アパートメント・108-1205

(72)発明者 ミン・ジャエ・ジュン

大韓民国・ソウル・カンブクーク・ミア 2 ードン・762-68 FΙ

テーマコード(参考)

HO1L 29/66

C S A

29/80

(72)発明者 サン・スー・ユーン

大韓民国・キョンキード・アンヤンーシ・ドンガンーク・ビサン 2-ドン・421-

(72)発明者 ヤング・スー・ハン

大韓民国・ソウル・カンナムーク・ガエポードン・(番地なし)・ジュゴン 1 チャアパートメント・97-202

(72)発明者 ジャエ・ユン・イー

大韓民国・ソウル・セオダエムーンーク・ チャンチュンードン・13-93・201番

Fターム(参考) 4G046 CB03 CC06 CC08

4K030 BA27 BA44 BB12

5F102 FB10 GB01 GC01 GC05 HC01 HC15